Aus dem Pharmazeutischen Institut.

Beiträge zur Maßanalyse.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Philosophischen Fakultät der

Universität Breslau

vorgelegt von

Oskar Lemke

aus Olschöwen.

Promotion: 23. Dezember 1926.

Breslau 1926

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität Breslau.

Referent: Prof. Dr. Rupp.

Rigorosum: 9. Juni 1926.

R. UNIV BIBLIOTHEEK LEIDEN

Druck der Spezialdruckerei für Dissertationen
Zahn & Baendel, Buchdruckerei für alle Sprachen
Kirchhain N.-L.

Meinen lieben Eltern gewidmet.

Inhalts-Übersicht.

Seite

1. Zur Bestimmung von Jod-Jon. 7
2. Jod-Bestimmung in organischen Arzneistoffen. 13
3. Ersatz von $^n/_{10}$-Jod- und Thiosulfatlösung durch $^n/_{10}$-Arsenigsäure und $^n/_{10}$-Kaliumbromat zur Gehaltsbestimmung von Arzneibuchpräparaten. 18
4. Titrationen mit $^n/_{10}$-Chloraminlösung 31

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548228_0103

Zur Bestimmung von Jod-Jon.

Nach einem sehr zuverlässigen Verfahren von L. W. Winkler [1] läßt sich das Jod löslicher Jodide auch bei Gegenwart von Chlor- und Bromion folgendermaßen bestimmen:

Die hochverdünnte Jodidlösung wird mit »frischem, starken Chlorwasser« versetzt und der Chlor-Überschuß (nebst Brom, aus Bromid) durch 10 Minuten langes, heftiges Sieden verjagt.

$$J' + 6\,Cl + 3\,H_2O = HJO_3 + 5\,HCl + Cl'.$$

Nach Erkaltung wird phosphorsauer gemacht, 1,0 g Jodkalium zugesetzt und 10 Minuten hernach mit $^n/_{10}$-Thiosulfat titriert.

$$HJO_3 + 5\,HJ = 6\,J + 3\,H_2O.$$

Ein Sechstel des entbundenen Jods entspricht also ursprünglich vorhandenem Jodion.

1 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat = 0,002115 g J'.

Da »frisches, starkes Chlorwasser« nicht immer zur Stelle ist, versuchte ich, 1. das Chlor ex tempore im Reaktionsgemisch selbst zu erzeugen und 2. den Chlorüberschuß ohne Erhitzungsnotwendigkeit durch ein Reduktionsmittel unschädlich zu machen.

Wo nicht anders angegeben, wurden in nachstehenden Versuchsreihen stets 50 ccm einer 0,2%-igen Lösung von Jodkalium angewandt, dessen prozentischer KJ-Gehalt nach Winkler ermittelt war.

1. Versuche mit Chlorat und Salzsäure: Das aus Kaliumchlorat und Salzsäure nach der Gleichung $KClO_3 + 6\,HCl = KCl + 3\,H_2O + 6\,Cl$ im geräumigen Erlenmeyerkolben entwickelte Chlor ließ man auf die Jodkaliumlösung einwirken und behandelte den Versuch im übrigen wie nach der Winklerschen Methode weiter. Aus den Analysenbefunden (32—97% J; Soll 99,6% J) geht hervor, daß Salzsäure-Überschuß schädlich ist, offenbar deshalb, weil Jodsäure durch heiße Salzsäure mehr oder weniger reduziert wird.

---

[1]) Pharm. Zentralh. 1922. S. 386.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden daher die Chloratmengen erhöht, die Salzsäurezusätze bis auf die stöchiometrisch zulässige Mindestmenge herabgesetzt. Im übrigen wurde wie oben verfahren.

Wie die Befunde (99,3—99,7% J; Soll 99,6% J.) zeigen, wurden bei zweckmäßiger Abstimmung von Chlorat und Salzsäure gute Werte erhalten.

Da solche Abstimmungsnotwendigkeit jedoch immer ihre Bedenken hat, so wurde noch versucht, ob sich größere Salzsäuremengen etwa durch abstumpfende Zusätze von 3—5 g Natriumacetat oder sekundärem Natriumphosphat vor beginnender Verkochung unschädlich machen ließen. Dies war nicht der Fall. Die Siedelösungen blieben dauernd gelblich und die Titrationswerte waren um etwa 25% zu niedrig.

2. Es folgte eine Versuchsreihe, bei der aus Kaliumchlorat und Schwefelsäure Chlordioxyd entwickelt wurde, das zur Oxydation des Jodions dienen sollte:

Die Lösung färbte sich wohl infolge Jodausscheidung bräunlich, wurde jedoch auch beim Umschütteln nicht entfärbt.

3. Das aus Calciumhypochlorit (Griesheim) und Salzsäure entwickelte Chlor diente zur Oxydation der Jodidlösung.

Wie die Befunde (99,5—99,7% J; Soll 99,6% J.) zeigen, ist dieser Weg also wohl gangbar, vorausgesetzt, daß nur geringer Salzsäure-Überschuß vorliegt. Größere Mengen wirken HJO_3 zerstörend, daran erkennbar, daß beim Verkochen des Chlorüberschusses das Reaktionsgemisch nicht völlig farblos wird, bezw. sich wieder angilbt.

Ich versuchte nun, die Schädlichkeit der Salzsäure durch Säuerung des Hypochlorits mit Phosphorsäure bezw. verdünnter Schwefelsäure auszuschalten. D. h. die Oxydation des Jodions sollte durch Unterchlorigsäure herbeigeführt werden.

$$Ca(OCl)^2 + 2\,H^{\cdot} = 2\,H\;Cl + Ca^{\cdot\cdot};$$

$$3\,HClO + HJ = HJO_3 + 3\,HCl.$$

In der Tat geht auch das zunächst sich abscheidende Jod sehr rasch wieder farblos in Lösung. Aber im Hypochlorit entweder primär vorhandene kleine Chloratmengen oder evtl. bei Verjagung des Unterchlorigsäure-Überschusses im Kochprozeß autoxydativ entstehende Chlorsäure ($3\,HClO = HClO_3 + 2\,HCl$) führen leicht zu einer Überhöhung der Befunde.

Säuerung mit Phosphorsäure: 99,6—99,8% J.

Säuerung mit verdünnter Schwefelsäure: 100,58—101,2% J.

Daß sich Chlorat oder Chlorsäure bei Titration in schwefelsaurer Lösung stärker bemerkbar macht wie in phosphorsaurer Lösung, entspricht den altbekannten Erfahrungen bei der Chlorkalktitration.

Chlorreduktion durch Oxalsäure oder Ameisensäure.

Nach der Winkler'schen Originalvorschrift wird das überschüssige Chlor durch 10 Minuten langes Kochen verjagt. Ich versuchte nun, dasselbe auf kaltem Wege durch Zusatz von Oxalsäure bezw. Ameisensäure zu erreichen.

$$\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} = 2\ CO_2 + 2\ HCl.$$

$$HCOOH + 2\ Cl = CO_2 + 2\ HCl.$$

Dazu wurden mit reinem Chlorwasser Vorversuche ausgeführt, indem man 10 ccm Chlorwasser + 100 ccm Wasser mit wechselnden Mengen Oxalsäure verschieden lange Zeit stehen ließ, alsdann Jodkalium zusetzte und eventuell abgeschiedenes Jod mit $^n/_{10}$- bezw. $^n/_{100}$-Thiosulfat titrierte.

Aus den gemachten Beobachtungen geht hervor, daß durch 1.0 g Oxalsäure innerhalb einer Stunde die in 10 ccm Chlorwasser enthaltene Chlormenge sicher verbraucht ist.

In einer gleichen Reihe mit 5 ccm 25%-iger Ameisensäure statt Oxalsäure war bereits nach 30 Minuten alles Chlor reduziert. Nunmehr wurden in üblicher Weise 50 ccm der 0,2%-igen Jodkaliumlösung + 50 ccm Wasser mit Chlorwasser bis zur Entfärbung versetzt und nach Zugabe von 1.0 g Oxalsäure unter bisweiligem Umschütteln eine Stunde, bezw. nach Zusatz von 5 ccm Ameisensäure 30 Minuten lang stehen gelassen. Danach wurde mit 10 ccm 25%-iger Phosphorsäure gesäuert, 1.0 g Jodkalium zugesetzt und nach 10 Minuten Stehens das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfat gemessen. — Die Befunde entsprachen exakt dem Sollwert von 36.0 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat = 99,6% KJ, womit auch bewiesen ist, daß die Jodsäure unter obwaltenden Versuchsbedingungen durch Oxalsäure und Ameisensäure nicht angegriffen wird.

Beiläufig sei bemerkt, daß die Jodattitration nach schließlichem Jodkaliumzusatz schon nach einer Minute statt erst nach

10 Minuten vorgenommen werden kann, wenn nicht mit 10 ccm Phosphorsäure, sondern mit 10 ccm verdünnter Salzsäure angesäuert wird.

Nach diesen Feststellungen wurde erneut versucht, die Bestimmung mit ex tempore aus Chlorat und überschüssiger Salzsäure entwickeltem Chlor durchzuführen und hernach den Chlorüberschuß durch Oxalsäure oder Ameisensäure zu entfernen. Dabei waren die Befunde jedoch wieder schwankend und zu niedrig. Also, wenn auch in neutraler oder nahezu neutraler Lösung Oxalsäure nicht reduzierend auf Jodsäure einwirkt, so ist dies doch bei zunehmendem Salzsäuregehalt der Fall.

Des weiteren wurde hier die Beobachtung gemacht, daß aus Chlorat und Salzsäure sich durchaus nicht direkt reines Chlor entwickelt, sondern daß diesem in erster Phase der Entwicklung Unterchlorigsäure oder allgemeiner gesagt, ein Chloroxyd beigemischt ist. Dieses ist inaktiv gegen Oxalsäure, wird aber durch Jodkalium reduziert. Und Jodsäure wird dadurch sicherlich ebenfalls angegriffen.

Beweisproben:

a) 0.05—0,2 g Kaliumchlorat + 5 ccm 25%-iger Salzsäure wurden in einer geräumigen Glasstopfenflasche 15 Minuten lang stehen gelassen; dann verdünnte man mit 75 ccm Wasser, schüttelte durch und ließ wechselnde Mengen Oxalsäure verschieden lange einwirken. Alsdann wurde Jodkalium zugegeben und ausgeschiedenes Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfat gemessen.

Kalium-chlorat	Oxalsäure	Stehdauer	Verbrauch an $^n/_{10}$-Th.
0. 2 g	5.0 g	3 Std.	30.5 ccm
0. 1 „	5.0 „	1 „	14.2 „
0.05 „	10.0 „	3 „	3.0 „

b) 0,3 g Kaliumchlorat + 5 ccm 25%-iger Salzsäure wurden nach 15 Minuten mit 50 ccm Wasser durchgeschüttelt. Die Lösung wurde hierauf in einen hohen 100 ccm-Zylinder übergespült und 10 Stunden lang mit einem langsamen Kohlensäurestrom durchblasen. Nach dieser Zeit war alles Chlor entfernt, aber nichtsdestoweniger erfolgte auf Jodkaliumzusatz eine 3 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat entsprechende Jodausscheidung.

c) Chlorat und Salzsäure wurden erst nach ½- bis einstündiger Stehdauer mit Wasser verdünnt und dann 10 Stunden lang mit CO_2 ausgeblasen:

$KClO_3$ angewandt	HCl 25% angewandt	Einwirkungs-Dauer	CO_2-Strom	Verbraucht $^n/_{10}$-Th.
0.3 g	5 ccm	15 Min.	10 Std.	3 ccm
0.3 „	25 „	½ Std.	10 „	0.8 „
0.3 „	5 „	1 „	10 „	1 Tropfen
0.3 „	25 „	1 „	10 „	1 „

Ergebnis: Bei Einwirkung von 25%-iger Salzsäure auf Kaliumchlorat entsteht primär neben freiem Chlor auch eine Chloroxydverbindung bezw. Unterchlorigsäure. Erst nach etwa Stundenfrist ist auch diese zu Chlor umgesetzt. ($HClO + HCl = H_2O + Cl_2$.)

Mit Hilfe derselben Versuchsanordnung ließ sich auch leicht der Nachweis führen, daß Chlorwasser, welches durch Einleiten von Chlor aus Chlorkalk und Salzsäure in Wasser bereitet ist, immer etwas Unterchlorigsäure enthält. — 100 ccm eines solchen Chlorwassers enthielten eine 2 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat entsprechende Unterchlorigsäuremenge.

4. J'-Bestimmung mit Chlor aus Permanganat und Salzsäure.

Prinzip: In geräumiger Pulverflasche wurde 0,05—0,1 g Jodkalium in 100 ccm Wasser gelöst und in den Oberteil der verschlossenen Flasche ein mit 1,0 g Kaliumpermanganat + 5 ccm verdünnter Salzsäure beschicktes Kleinfläschchen eingehängt. Das hieraus sich entwickelnde Chlor senkte sich auf die Jodkaliumlösung hinab, die sich alsbald bräunte und nach ca. 10 Minuten wieder entfärbt war. Hierauf wurde der Chlorüberschuß teils durch 10 Minuten langes Kochen, teils durch halbstündiges Stehenlassen mit Ameisensäure beseitigt und das Jodat nach Jodkaliumzusatz wie üblich austitriert.

KJ angew.		Verbrauch $^n/_{10}$-Th.	%-KJ Soll-99,6%
0. 1 g	Chlorüberschuß verkocht	35.99 ccm	99.6
0. 1 „	„ „	36.0 „	99.6
0. 1 „	„ „	35.98 „	99.6
0.05 „	„ „	18.0 „	99.6
0,05 „	„ „	18.0 „	
0. 1 „	Chlorüberschuß durch 5 ccm	35.97 „	99.6
0. 1 „	25%-ige Ameisensäure	36.0 „	
0 05 „	beseitigt.	18.0 „	99.6
0.05 „	„ „	18.0 „	

Den sehr exakten Befunden gemäß ist die Bestimmungsweise folgende:

In einer 300 ccm-Weithalsglasstopfenflasche (Pulverglas) löst man eine bis zu etwa 0,076 g J' enthaltende Menge des löslichen Jodids in 100 ccm Wasser. Ferner übergießt man in einem 10 bis 20 ccm Weithalsfläschchen 1.0 g Kaliumpermanganat mit 5 ccm verdünnter Salzsäure, verschließt mit einem durchbohrten Kork um Sprühverluste zu verhindern und hängt diesen Chlorentwickler an einem möglichst dünnen Faden in die obere Hälfte des Pulverglases hinein. Das wohl verschlossene Glas bleibt unter häufigem, vorsichtigen Umschwenken solange stehen, bis die anfänglich braune Flüssigkeit wieder farblos ist (ca. 10 Minuten). Das Chlorfläschchen wird nun herausgenommen und nötigenfalls außen abgespült. Dann setzt man zum Reaktionsgemisch 5 ccm Ameisensäure (25%), bläst die Chloratmosphäre in der Flasche mit dem Munde weg, verschließt und schüttelt kräftig durch. Während einer weiteren halben Stunde wird noch öfters kräftig durchgeschüttelt. Endlich fügt man zu der absolut chlorgeruchfreien Flüssigkeit 1.0 g Jodkalium und titriert nach einigen Minuten mit $^n/_{10}$-Thiosulfat. (Stärkelösung als Ind.) 1 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat = 0.002115 g J'.

Genau so verfährt man bei Gegenwart von Chlorid und Bromid. Ersteres bleibt völlig unbemerkbar. Aus letzterem wird Brom entbunden, das wie überschüssiges Chlor sich beim Kochen verflüchtigt und durch Ameisensäure auch binnen 30 Minutenfrist zu Bromwasserstoff reduziert wird.

Man hat nur zu beachten, daß nach erfolgter Jodatbildung das Reaktionsgemisch nicht farblos ist, sondern bromgelb bleibt.

Als Norm gelte also, daß der kleine Chlorentwickler 10 Minuten lang in demselben verbleibt. Das ist mit Sicherheit ausreichend. Dagegen muß nach der Behandlung mit Ameisensäure natürlich völlige Entfärbung und Geruchlosigkeit obwalten.

KCl, KBr + KJ	Methode	Verbrauch $^n/_{10}$-Th.	%-KJ Soll-99 6%
1.0 g KCl + 0. 1 g KJ	Chlorübersch. m. Ameisensre. bes.	36.0 ccm	99.6
0.1 „ KBr + 0. 1 „	„ verkocht	36.0 „	99.6
0.1 „ „ + 0. 1 „	„ m. Ameisensre. bes.	36.0 „	99.6
0.2 „ „ + 0. 1 „	„ „ „ „ „	36.0 „	99.6
0.2 „ „ + 0.05 „	„ „ „ „ „	18.0 „	99.6
0.2 „ „ + 0.02 „	„ „ „ „ „	7.2 „	99.6
0.2 „ „ + 0.01 „	„ „ „ „ „	3.6 „	99.6

Jod-Bestimmung in organischen Arzneistoffen.

Es wurde ein apparativ möglichst einfaches und möglichst allgemein anwendbares Verfahren angestrebt, das weder hermetisch verschlossene Gefäße wie die Cariusanalyse, noch eine Oxydationsschmelze erfordert, die auf leicht flüchtige Substanzen nicht anwendbar ist.

Unser Augenmerk richtete sich daher auf eine Naßverbrennung der Substanz und Bindung des jonisierten Jods an überschüssiges Silbernitrat und Rückmessung des Ag-Restes mit $^n/_{10}$-Rhodan nach Volhard. Oder auch das Jod wurde in Jodsäure übergeführt und diese jodometrisch erfaßt.

Es wurden dazu folgende Mineralisierungsverfahren geprüft:

1. Substanzzerstörung durch Chlor: In einer Halbliterglasstopfenflasche ließ man auf die zu zerstörende Substanz gasförmiges Chlor einwirken. Das leicht zersetzliche Jodoform war nach Stundenfrist glatt zerstört und lieferte einen 97,5—98% Jod entsprechenden Titrationswert. — Sollgehalt: 97,72% J.

Das sehr schwer zerstörbare Jodeosin widerstand auch bei Erwärmung der völligen Zersetzung und lieferte daher zu niedrige Befunde. (13,7—18,4% J.)

Nach Cariusanalyse enthielt das Präparat 34,7% Jod. Das Verfahren ist also unzulänglich.

2. Zerstörung mit Kaliumchlorat und Salzsäure: Die zu bestimmende Substanz wurde mit Kaliumchlorat und Salzsäure zusammen längere Zeit stehen gelassen; das ex tempore entwickelte Chlor sollte zur Zerstörung der organischen Substanz und Oxydation des Jods dienen. Jodoform lieferte wiederum gute Werte. Bei Jodeosin (34,7% Jod) versagte aber auch dieses Verfahren. (3,3—16,7% J.) Ganz besonders bei Erwärmung, wobei die gebildete Jodsäure offenbar weitgehend angegriffen wird.

Das Verfahren ist noch weniger brauchbar wie 1., da bei Steigerung der Chloratmenge Chlorsäure bezw. Unterchlorigsäure im Reaktionsgemisch verbleiben, die beim Verkochungsprozeß dauernd etwas Chlor abspalten.

3. Zerstörung mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,5.

Aus den meisten organischen Halogensubstanzen dürfte das Halogen durch starke Salpetersäure bereits unter 100° und demgemäß ohne Einschmelzrohr abspaltbar sein.

Als Probe hierauf wurden 0,3—0,4 g Jodeosin in einer 200 g-Glasstopfenflasche mit 0,4 g exakt abgewogenem Silbernitrat (= 23,5 ccm $^n/_{10}$-Rhodan.) und allmählich mit 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) versetzt und solange stehen gelassen, bis nahezu alle Substanz verschwunden war, d. h. 20—30 Minuten.

Hierauf wurde in ein Wasserbad gestellt und solange erhitzt, bis die Salpetersäure klar über dem abgeschiedenen Jodsilber stand, was wiederum 20—30 Minuten dauerte. Nach Erkaltung wurde auf etwa 100 ccm mit Wasser verdünnt und zur Entfernung von rhodanzerstörender Salpetrigsäure mit Chamäleonlösung (1 = 100) angerötet und nach 2 Minuten durch ein Körnchen Ferrosulfat wieder entrötet. Nun wurde mit $^n/_{10}$-Rhodan und einigen ccm Eisenalaun als Indikator auf Rostgelb titriert.

1 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ = 0.01269 g J.

Befunde: 34,3 — 34,8% J; Soll 34,7% J.

Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 erwies sich als zu unzulänglich zur Mineralisierung von Jodeosin.

In einigen weiteren Versuchen wurden 0,3 g Jodeosin mit 15 ccm Salpetersäure (Spez. Gew. 1,4) übergossen und allmählich mit 10 ccm Perhydrol versetzt. Nach beendeter lebhafter Reaktion war das Reaktionsgemisch wasserklar, also

das Jod zu Jodsäure oxydiert. Zu deren Reduktion (und H_2O_2-Zerstörung) wurde nach Zugabe von 25 ccm $^n/_{10}$-Silbernitrat mit 5.0 g Ferrosulfat versetzt und hierauf mit $^n/_{10}$-Rhodan titriert. Die Befunde waren erheblich zu niedrig; ca. 25% Jod statt 34,7.

4. Zerstörung mit Schwefelsäure, Salpeterschwefelsäure und Perhydrol-Schwefelsäure.

Mineralisierte man 0,3 g Jodeosin durch Erhitzen mit 10 g conc. Schwefelsäure im Kjeldahlkolben bei Gegenwart von Silbernitrat, so traten bälder oder später Joddämpfe im Kolben auf und entsprechende Titrationsunterwerte.

Dasselbe war der Fall, wenn dem Gemisch aus 0,3 g Substanz, 5 ccm Schwefelsäure und 0,4 g Silbernitrat 1.0—1,5 g Salpeter zugesetzt wurden.

Eine nahezu völlige Mineralisierung bei gewöhnlicher Temperatur war erreichbar, wenn das Jodeosin (0,3 g) mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure + 0,4 g Silbernitrat angeschüttelt und dann portionsweise mit 10 ccm Perhydrol versetzt wurde, das ein stürmisches Aufschäumen verursacht. —

Jodbefund: 30,66% (Soll 34,7%).

Vervollständigung der Reaktion durch Nacherwärmung war nicht angängig, da hierbei Jodabspaltung bemerkbar wurde.

5. Zerstörung mit Persulfat-Schwefelsäure.

Persulfat-Schwefelsäure ist von ähnlich energischer Wirkung wie Perhydrol-Schwefelsäure.

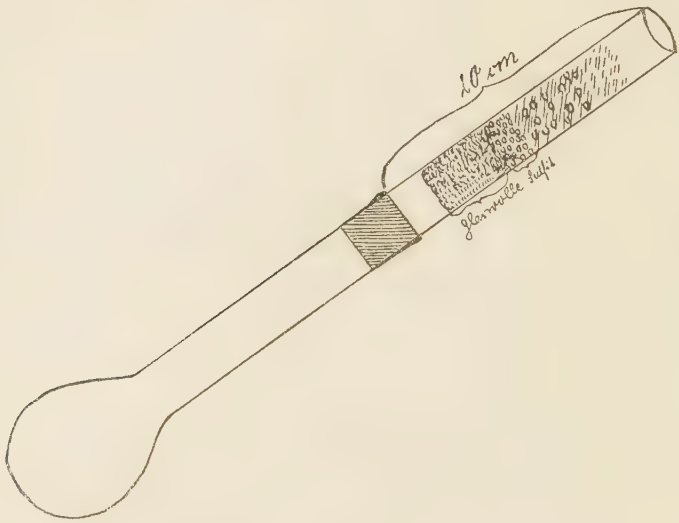
In Anwendung auf jodhaltige Substanzen bei Gegenwart von Silbernitrat war ohne weiteres anzunehmen, daß zur quantitativen Mineralisierung ebenfalls Nacherhitzung erforderlich und Jodabspaltung dabei nicht ganz zu vermeiden sein würde.

Es galt also, dieses Jod auf einfache Weise festzuhalten:

Hierzu wurde der Hals des zur Mineralisierung dienenden 50 ccm-Kjeldahl-Kolbens durch ein aufgeschliffenes Rohr um ca. 20 cm verlängert. (siehe Zeichnung.)

In diesen Schliffaufsatz wurde auf ein 2 cm hohes Glaswollpolster etwa ½ cm hoch reines, halogenfreies, kristallisiertes Natriumsulfit geschichtet, (Sulfit nicht über 1.0 g in der Glaswolle

verteilt, die Hauptmenge in der Unterschicht.) darüber wieder von der Glaswolle geschichtet.



In diesem Verlängerungsrohr ließ sich das Jod quantitativ als Jodid festhalten, wie man daran erkennt, daß der obere Glaswollpfropfen vollständig farblos bleibt.

Die Ausführungsweise der Mineralisierung und Jodbestimmung ist nun folgende:

In den trockenen Kjeldahlkolben (50 ccm) bringt man eine genau gewogene Menge (ca. 0,4 g) reines, kristallisiertes Silbernitrat + ca. 0,3 g jodhaltige Substanz + 2,0 g Kaliumpersulfat und fügt 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure in der Weise hinzu, daß man etwa an den Wandungen des Kolbens haften gebliebene Substanz damit hinunter spült. Alsbald wird der Aufsatz daraufgesetzt, der zuvor in oben geschilderter Weise gefüllt ist.

Den Kolben spannt man nun in schräger Lage nicht zu fest in eine Klammer ein und läßt ½ Stunde kalt stehen. —

Dann erwärmt man zunächst gelinde mit leuchtender Flamme, bis die Hauptmenge der Substanz zerstört ist; gegen Schluß erhitzt man mit entleuchteter Flamme stärker, bis die Schwefelsäure klar ist. (ca. 20 Minuten). Nach dem Erkalten spült man von oben her sorgfältig mit Wasser nach; das Jodid, das sich aus dem freigewordenen Jod und dem Sulfit bei der Gegenwart

von Wasser gebildet hat, setzt sich im Kolben mit dem Silbernitrat um. Nun wird der Aufsatz abgenommen und der Inhalt des Kolbens in einen 200 ccm-Becher gespült. Nach dem Erkalten versetzt man zur Oxydation der schwefligen Säure mit Chamäleonlösung (1 : 100) bis zur bestehenbleibenden Rosafarbe, entrötet durch Zusatz einiger Körnchen Ferrosulfat und mißt den Überschuß an Silbernitrat mit $^n/_{10}$-Rhodan zurück. (Eisenalaun als Ind.) 1 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ = 0.01269 g Jod.

Oder man verjagt überschüssiges SO_2 durch mehrere Minuten langes Kochen und bedarf dann zur Nachoxydation nur noch weniger Tropfen Chamäleonlösung.

Anstatt festes Silbernitrat zuzusetzen, wurde teilweise auch so vorgegangen, daß das Silbernitrat in Form von $^n/_{10}$-Lösung zur konzentrierten Schwefelsäure gefügt und das Lösungswasser vor Substanzzugabe weggekocht wurde.

Angängig war auch, die Umsetzung des Jodions mit Silbernitrat erst nach der Mineralisierung vorzunehmen, indem man das Mineralisat mit Wasser in die Silbernitratlösung hineinspült und hierauf wie oben weiter verfährt. Hierbei dauert die Mineralisierung etwas länger, da die katalytische Wirkung des Silbers fehlt.

Jodeosin:

angew. Substanz	Silbernitrat vorgelegt	Silbernitrat $^n/_{10}$-Verbrauch	Befunde	
0,276 g	0,3872 g fest	7,71 ccm	35,45 % J.	Soll nach Carius = 34,7 % J.
0,320 „	20 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ eingeengt	8,88 „	35,22 „	
0,321 „	20 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ nachträglich.	8,93 „	35,30 „	

Tetrajodphtalsäureanhydrid:

0,320 g	0,5125 g fest	20,59 ccm	77,63 % J.	Soll nach Winkler[1]) = 77,52 % J.
0,356 „	30 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ eingeengt	21,76 „	77,59 „	
0,254 „	30 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ nachträglich.	15,54 „	77,65 „	

Jodäthyl:

0,1112 g	0,403 g fest	6,8 ccm	77,6 % J	errechnet =81,3 % J.
0,1658 „	0,479 g fest	10,18 „	78,13 „	

[1]) Pharm. Centralh. 1924, 457.

Jothion (Bayer ca. 80 % J).

angew. Substanz	Silbernitrat vorgelegt	Silbernitrat $^n/_{10}$-Verbrauch	Befunde.	
0,3292 g	0,510 g fest	21,01 ccm	81,0 % J.	
0,3362 „	30 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ eingeengt	21,48 „	81,1 „	
0,311 „	30 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ nachträglich.	19,9 „	81,23 „	

Sajodin (Bayer ca. 25 % J).

0,346 g	0,4686 g fest	6,99 ccm	25,63 % J.	Soll nach Winkler (l. c.) = 25,1 % J.
0,3112 „	20 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ eingeengt	6,25 „	25,51 „	
0,4276 „	20 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ nachträglich.	8,57 „	25,45 „	

Aristol (Bayer ca. 45 % J).

0,3158 g	0,3002 g fest	11,22 ccm	45,09 % J.	Soll nach Winkler = 44,9 % J.
0,3138 „	30 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ eingeengt	11,71 „	45,23 „	
0,3352 „	30 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ nachträglich.	11,96 „	45,29 „	

Nach diesem Verfahren lassen sich also leicht- und schwerflüchtige Substanzen nach einheitlichem Verfahren bestimmen.

Ersatz der $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung durch $^n/_{10}$-Arsenigsäure und $^n/_{10}$-Kaliumbromatlösung.

Zehntelnormale Lösungen von Kaliumbromat und Arsenigsäure sind hervorragend beständig und ungleich haltbarer als $^n/_{10}$-Jodlösung und namentlich $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung. Sie lassen sich aus analysenreinen Handelspräparaten unmittelbar herstellen. Kaliumbromat ist bekanntlich eine bewährte Ursubstanz zur Normierung von Thiosulfatlösungen.

So liegt es nahe, im pharmazeutischen Laboratorium, wo nur gelegentlich maßanalytische Bestimmungen auszuführen sind, an Stelle von Jod- und Thiosulfatlösung Bromat- und Arseniklösung zu setzen, die bei Aufbewahrung in gut schließender Flasche

Gewähr dafür bieten, noch nach vielen Monaten unveränderten Titers zu sein. Bei Thiosulfatlösung ist das erfahrungsgemäß sehr selten und nur bei Verwendung von ganz reinem, am sichersten aus Glasapparaten destilliertem Wasser der Fall. Nach neueren Untersuchungen wirkt besonders Kupfer schon bei Vorhandensein der geringsten Spuren zersetzend auf Thiosulfat ein. Und für den Ersatz ausländischen Jodes durch einheimisches Brom spricht genugsam der wirtschaftliche Gesichtspunkt.

Das Anwendbarkeitsgebiet der Bromometrie bezw. Bromatometrie ist gleich umfassend wie das der Jodometrie, wenn man außer jenen Körpern, die unmittelbar mit Bromat oder daraus entwickeltem Brom reagieren, auch diejenigen in Betracht zieht, die Arseniklösung oxydieren.

Als Beispiele hierzu beschrieben E. Rupp und G. Siebler [1]) die Bestimmung von Peroxyden und Persalzen, auf die man $^n/_{10}$-Arsenigsäure einwirken läßt, um hernach den Überschuß hieran mit $^n/_{10}$-Kaliumbromat nach Györy zurückzumessen.

An Stelle von $^n/_{10}$-Kaliumbromatlösung mit 2,7837 g $KBrO_3$ im Liter kann hierzu ebenso gut die hundertstelmolare Lösung des Arzneibuches mit 1,6702 g $KBrO_3$ im Liter verwendet werden. Von ersterer entsprechen 10 ccm = 10 ccm $^n/_{10}$-As_2O_3, von letzterer 10 ccm = 6 ccm $^n/_{10}$-As_2O_3.[2])

Zur As_2O_3-Einstellung und Zurückmessung mit $^n/_{10}$-Kaliumbromat wird mit 10 bis 15 ccm Salzsäure (25 v. H.) angesäuert, auf 80 bis 100 ccm verdünnt, fast zum Sieden erhitzt, vom Feuer genommen, mit 1 bis 2 Tropfen wässeriger Methylorangelösung (0,1 v. H.) angerötet und unter Umschwenken mit $^n/_{10}$-Kaliumbromat auf Entfärbung titriert.

Man kann der ursprünglichen Vorschrift Györys gemäß auch bei Zimmertemperatur austitrieren, muß dann aber stärker ansäuern und sehr langsam austitrieren, damit nicht vorzeitig Brom entbunden und dadurch der Farbstoff zerstört wird.

---

[1]) Chem. Ztg. 1924, 47/48 u. Pharm. Centralhalle 1925, No. 13.

[2]) Herstellung: 4,948 g getrocknetes, analysenreines Arsentrioxyd löst man im Porzellanschälchen in 10 bis 12 ccm offizineller Lauge durch gelindes Erwärmen, spült in einen Literkolben über, füllt zur Hälfte mit Wasser an, salzsäuert nach Zugabe von 1 bis 2 Tropfen Methylorange bis zum Farbenumschlag und füllt zur Marke an. Oder man verfährt ebenso mit 5.0 g auf der Handwage abgewogenem Acidum arsenicosum D. A. B. V. und stellt auf die $^n/_{10}$-Bromatlösung ein.

$$2\ KBrO_3 + 2\ HCl + 3\ As_2O_3 = 2\ KCl + 2\ HBr + 3\ As_2O_5;$$
$$KBrO_3 + 5\ HBr + HCl = KCl + 3\ H_2O + 6\ Br.$$

Den präziseren und eleganteren Umschlag (rosa auf farblos) erhält man unzweifelhaft bei höherer Temperatur. Die oben empfohlene Verdünnung des Reaktionsgemisches hat den Zweck, einen »Wärmespeicher« zu schaffen, der die Temperatur bis zum Titrationsende auf etwa 75° erhält.

Ich habe mich mit der bromometrischen Bestimmung folgender Präparate befaßt:

Chlorkalk: In geräumigem Becher ließ man zu 30 ccm $^n/_{10}$-Arseniklösung 25 ccm einer filtrierten einprozentigen Chlorkalklösung fließen. Nach einer Minute wurde mit 10 ccm verdünnter Salzsäure gesäuert, mit ca. 30 ccm Wasser verdünnt, auf 90° erwärmt und der As_2O_3-Überschuß mit $^n/_{10}$-Kaliumbromat zurückgemessen. Der Umschlag war scharf.

Die Titration bei Zimmertemperatur erforderte 20 ccm Salzsäure und sehr behutsamen $KBrO_3$-Zusatz.

$$As_2O_3 + 2\ CaOCl_2 = As_2O_5 + 2\ CaCl_2$$
$$1\ CaOCl_2 = 1\ O = {}^1/_2\ As_2O_3$$
$$2\ CaOCl_2 = 2\ O = 1\ As_2O_3$$
$$0{,}00355\ g\ Cl = 1\ ccm\ {}^n/_{10}\text{-}As_2O_3.$$

	filtr. 1%-ige $CaOCl_2$-Lsg.	Salzsäure	Verbrauch $^n/_{10}As_2O_3$.	%-Gehalt aktiv. Cl.	
heiss	25 ccm	10 ccm verd.	15,4 ccm	21 85	Sollverbrauch laut jodometr. Kontrolanalyse 15,4 ccm = 21,85 % Cl.
	25 „	10 „ „	15,4 „	21.85	
	15 „	10 „ „	9,25 „	21.85	
kalt	25 ccm	20 ccm 25%	15,4 „	21,85	nach Tüpfelmethode 15,37 ccm = 21,8 % Cl.
	25 ccm	20 „ „	15,4 „		

In einer weiteren Versuchsreihe wurde nicht mit filtrierter, sondern mit unfiltrierter Chlorkalklösung gearbeitet.

10,0 g Chlorkalk wurden im Mörser mit etwas Wasser fein angerieben; die Anreibung spülte man quantitativ in einen 1000 ccm-Meßkolben und füllte zur Marke mit Wasser auf. Von dieser einprozentigen, trüben Flüssigkeit wurden nach gutem Durchschütteln 25 ccm in 30 ccm $^n/_{10}$-Arsenigsäure hineinpipettiert und wie oben weiter behandelt.

unfiltr. 1%ige $CaOCl_2$-Lsg.	Salzsäure	Verbrauch $^n/_{10}$-As_2O_3.	%-Gehalt akt. Cl.	
25 ccm	10 ccm verd.	15,62 ccm	22,18	Sollverbrauch laut jodometr. Kontrollanalyse: = 15,62 ccm = 22,18% Cl. nach Tüpfelmethode: =15,57ccm=22,11%Cl.
25 „	10 „ „	15,62 „		
25 „	20 „ 25%	15,62 „	22,18	
25 „	20 „ „	15,62 „		

Als Kontrollbestimmungen wurden die jodometrische Methode in salzsaurer bezw. essigsaurer Lösung und die Tüpfelmethode nach Treadwell herangezogen. Letztere besteht darin, daß man 25 ccm der einprozentigen Chlorkalklösung vorlegt und mit $^n/_{10}$-Arsenigsäure aus der Bürette titriert. Von Zeit zu Zeit entnimmt man mit einem Glasstabe aus der Vorlage einen Tropfen des Reaktionsgemisches und bringt ihn auf Jodkaliumstärkepapier. Die Titration ist beendet, wenn der herausgenommene Tropfen keine Bläuung des Jodkaliumstärkepapieres mehr hervorruft.

Die bromometrischen Befunde der filtrierten Chlorkalklösung stimmen, wie die Tabelle weiter oben zeigt, sowohl mit der jodometrischen Kontrollbestimmung in salzsaurer als auch mit der in essigsaurer Lösung überein; sie liegen aber etwas höher als die nach der Tüpfelmethode erhaltenen Werte.

Bei der unfiltrierten Chlorkalklösung stimmen die bromometrischen Befunde mit dem jodometrischen Kontrollwert in salzsaurer Lösung überein; die Tüpfelmethode zeigt auch hier einen etwas niedrigeren Prozentgehalt an aktivem Chlor an.

Die filtrierten Chlorkalklösungen sind eisenfrei; die unfiltrierten reagieren merklich mit Ferrocyankalium. Es ist unwahrscheinlich, daß die Spuren von Ferriionen in der unfiltrierten Lösung die etwas höheren Befunde verursachen. Ich glaube vielmehr, daß der Treibungsstoff Calciumhydroxyd Spuren von löslichem Hypochlorit adsorbiert, die der Bestimmung in filtrierter Lösung entgehen.

Dieselbe Erscheinung zeigte ein älteres Präparat von Calciumhypochlorit (Griesheim.)

Die filtrierte, einprozentige Hypochloritlösung wurde dann noch mit kleinen Chloratzusätzen versehen, um zu prüfen, wie die bromometrische Methode dadurch beeinflußt wird.

	Hypochl. Lsg. angewandt	Zusatz $KClO_3$	Verbrauch $^n/_{10}$-As_2O_3	%-Gehalt akt. Cl	Sollverbrauch laut Kontrollanalyse:
unfiltr.	10 ccm	0,01 g	15,85 ccm	56,26	jodom. essigs. = 56,2 % Cl.
	10 „	0,015 „	15,83 „	56,19	„ salzs. = 56,22 „ „
	10 „	0,02 „	15,85 „	56,26	Tüpfelmeth. = 56,0 „ „
filtriert.	10 „	0,03 „	15,8 „	56,0	bromometr. = 56,16 „ „
					Soll. = 55,9 % Cl.

Hiernach ist die Beeinflussung nicht größer als bei der jodometrischen Bestimmung in saurer Lösung und praktisch bedeutungslos. Absolut unbeeinflußt durch Chlorat bleibt bekanntlich nur das Tüpfelverfahren.

In dem Bestreben, die Titration des Chlorkalks direkt, also nur mit einer Normallösung durchzuführen, wurden folgende Versuche angestellt:

20 ccm $^n/_{10}$-Arsenigsäure + 30 ccm Wasser + 1.0 g Natriumbikarbonat + 5 ccm Stärkelösung + 1 Körnchen Jodkalium wurden aus einer Bürette solange mit filtrierter, einprozentiger Chlorkalklösung versetzt, bis Bläuung eintrat. Wie erwartet, stellte sich diese in dem Augenblick ein, wo alle Arsenigsäure verbraucht war und durch weiteres Hypochlorit aus dem Jodkalium Jod freigemacht wurde. Verbrauch: 32,5 ccm Chlorkalklösung.

1 ccm $^n/_{10}$-As_2O_3 = 0,00635 g $CaOCl_2$.

20 ccm $^n/_{10}$-As_2O_3 = 0,071 g aktives Cl.

$CaOCl_2$ enthalten in 32,5 ccm Chlorkalklösung = 0,325 g Präparat.

Gehalt an aktivem Cl 21,84 %.

Sollgehalt nach Treadwell 21,80 %.

Da die Einfüllung der Chlorkalklösung in die Bürette unbequem ist, wurde noch versucht, 25 ccm Chlorkalklösung + 50 ccm Wasser + 5 ccm Stärkelösung + 1 Körnchen Jodkalium vorzulegen und mit $^n/_{10}$-Arsenigsäure auf Entfärbung zu titrieren. Der Versuch scheiterte jedoch daran, daß das ausgeschiedene Jod sogleich weiter zur Jodsäure oxydiert wurde. Man darf also den Indikator nicht sogleich zugeben, sondern muß so verfahren, daß man erst gegen Ende der Titration einen Tropfen einer Lösung von 0,1 g Jodkalium in 100 ccm einprozentiger Stärkelösung in das Becherglas gibt. Solange unverbrauchtes Hypochlorit vorhanden ist, färbt sich der einfallende Tropfen für kurze Zeit deutlich blau. Die Titration ist beendet, wenn der einfallende Tropfen keine Bläuung mehr hervorruft, d. h. alles Hypochlorit verbraucht ist.

Diese Bestimmungsweise entspricht dem Treadwell'schen Tüpfelverfahren; doch läßt sich unseres Erachtens bei Anwendung von Jodkaliumstärkelösung der Endpunkt bequemer und schärfer erkennen als mit Jodkaliumstärkepapier.

Verbrauch: 15,38 ccm $^n/_{10}$-As_2O_3 = 21,82% Cl.

Sollgehalt nach Treadwell: = 21,80% Cl.

Chlorwasser: Prinzip: 2 Cl + 2 NaOH = NaOCl + NaCl + H_2O.

0,00355 g Cl = 1 ccm $^n/_{10}$-As_2O_3.

In 30 ccm $^n/_{10}$-Arsenigsäure + 5 ccm offizineller Natronlauge wurden 25 ccm Chlorwasser hineinpipettiert. Nach einer Minute wurde ad ca. 100 ccm verdünnt und mit 10 ccm Salzsäure (25 v. H.) gesäuert. In der auf 90° erwärmten Lösung wurde der Ueberschuß an $^n/_{10}$-Arsenigsäure mit $^n/_{10}$-Kaliumbromat zurückgemessen. (2—3 Tropfen 0,1%-ige wässerige Methylorangelösung als Indikator.)

Befund: 0,32% Cl; Soll laut jodometrischer Kontrollanalyse 0,32% Cl.

Will man den Überschuß an Arsenigsäure zurückmessen, ohne erwärmen zu müssen, so säuert man ohne weitere Verdünnung mit 20 ccm Salzsäure (25 v. H.) und titriert mit $^n/_{10}$-Kaliumbromat.

Des weiteren prüfte ich die direkte Bestimmbarkeit von Chlorwasser mit $^n/_{10}$-Arsenigsäure.

Hierzu wurden im 100 ccm Meßkolben 25 ccm Chlorwasser mit Wasser zur Marke aufgefüllt und diese Lösung in eine Bürette gefüllt. Damit titrierte ich 5 ccm $^n/_{10}$-Arsenigsäure + 50 ccm Wasser + 1.0 g Bikarbonat + 1 Körnchen Jodkalium + 5 ccm Stärkelösung bis zur eintretenden Blaufärbung.

Verbrauch: = 28,70 ccm Chlorwasser = 0,24% Cl.

Sollgehalt laut jodometr. Kontrollanalyse = 0,29% Cl.

Unvermeidlichen Cl-Verflüchtigungsverlusten suchte ich durch Bromkaliumzusatz vorzubeugen.

Analysenwerte zeigen, daß es durch erhöhten Kaliumbromidzusatz möglich ist, die Tension des Broms soweit zu drücken, daß man den Sollwert annähernd erreicht.

2.0 g KBr zugesetzt: = 0,2% Cl; Soll 0,21% Cl.

Ferner wurde das Chlorwasser alkalisiert; mit dem gebildeten Hypochlorit wurde $^n/_{10}$-Arsenigsäure titriert.

Alkalisierung mit Natriumbikarbonat: Im 100 ccm-Meßkolben wurden 1,5 g Bikarbonat in 60 ccm Wasser gelöst und da hinein 25 ccm Chlorwasser pipettiert. Nun wurde zur Marke aufgefüllt und die Lösung in die Bürette verbracht. In die Vorlage gab man 10 ccm $^n/_{10}$-Arsenigsäure + 50 ccm Wasser + 1 Körnchen Jodkalium + 5 ccm Stärkelösung und titrierte mit der aufgefüllten Lösung auf Blaufärbung.

Verbrauch = 45,4 ccm = 0,31% Cl.

Sollgehalt laut jodometr. Kontrollanalyse = 0,32% Cl.

2. Alkalisierung mit Natriumkarbonat: Im 100 ccm-Meßkolben wurden in 60 ccm Wasser 1,5 g Natrium carbonicum gelöst und dahinein 25 ccm Chlorwasser pipettiert. Mit der ad 100 ccm aufgefüllten Lösung wurden wie oben 10 ccm $^n/_{10}$-Arsenigsäure titriert.

Befund: 18,6 ccm = 0,26% Cl.

Sollgehalt laut jodometr. Kontrollanalyse = 0,27% Cl.

3. Alkalisierung mit Natronlauge: Im 100 ccm-Meßkolben pipettierte man in 5 ccm offizinelle Natronlauge + 20 ccm Wasser 25 ccm Chlorwasser hinein; die Lösung wurde zur Marke aufgefüllt und in die Bürette verbracht. Wie oben sollten nun die vorgelegten 10 ccm $^n/_{10}$-Arsenigsäure titriert werden.

Doch war die Titration, wie sie beim Bikarbonat erfolgen konnte, nicht ohne weiteres möglich, da die überschüssige Lauge das am Ende der Umsetzung frei werdende Jod sogleich als Hypojodit bindet; die Stärkelösung kann folglich nicht gebläut werden.

Die Titration mußte aber ausführbar sein, wenn es gelänge, in die Vorlage eine Säure hineinzubringen, die die zufließende Natronlauge neutralisiert und andererseits die Reaktion zwischen Jod und Arsenigsäure doch nicht hemmt.

Es wurden also zunächst Vorversuche in folgender Weise ausgeführt:

In die Vorlage gab man 10 ccm $^n/_{10}$-Arsenigsäure + 3.0 g Natriumacetat + wechselnde Mengen verdünnte Essigsäure. Nun wurde mit $^n/_{10}$-Jod titriert. (Stärkelösung als Indikator.)

Erst bei Zusatz von 10 ccm verdünnter Essigsäure fiel der Verbrauch an $^n/_{10}$-Jod auf 9,96 ccm statt 10 ccm Sollwert.

Nachdem so die Gangbarkeit dieses Weges festgestellt war, wurden zu den 10 ccm $^n/_{10}$-Arseniklösung 2.0 g Natriumacetat + 5 ccm verdünnte Essigsäure gegeben und ohne zu verdünnen mit der aufgefüllten Hypochloritlösung titriert.

Man kann Stärkelösung als Indikator benutzen; es ist allerdings auch möglich, ohne Indikator zu arbeiten, da sich bei dem kleinen Volumen das erste freie Jod mit Sicherheit an der Gelbfärbung der Lösung erkennen läßt.

Befunde laut Analyse: 0,27% Cl; Soll 0,27% Cl.

Da es immer erwünscht ist, die Normallösung in der Bürette und die zu bestimmende Substanz in der Vorlage zu haben, so wurden noch 5 ccm offizinelle Natronlauge + 50 ccm Wasser + 25 ccm Chlorwasser mit $^n/_{10}$-Arsenigsäure titriert. Man kann dabei nach der Tüpfelmethode vorgehen oder aber so, daß man von einer Lösung von 0,1 g Jodkalium in 100 ccm einprozentiger Stärkelösung von Zeit zu Zeit einen Tropfen hineinfallen läßt. Tritt keine Blaufärbung des einfallenden Tropfens mehr ein, so ist die Titration beendet.

Bei der Ausführung der Bestimmung stellte es sich heraus, daß schon vor dem Ende der Titration der Indikator kein Hypochlorit mehr anzeigte. Beseitigte man die störende Natronlauge durch Salzsäuerung, so konnte man zu Ende titrieren.

Verbrauch = 15,4 ccm $^n/_{10}$-As_2O_3 = 0,22% Cl.

Sollverbrauch laut jodometr. Kontrollanalyse = 15,45 ccm = 0,22%.

Vollkommen glatt verläuft die Bestimmung, wenn man statt der Natronlauge Magnesia usta bezw. Magnesiumkarbonat nimmt.

0,5—1.0 g Magnesia usta bezw. Magnesiumcarbonat werden mit etwas Wasser angerieben und auf ca. 50 ccm verdünnt; nun pipettiert man 25 ccm Chlorwasser hinzu. Nach einer Minute wird mit $^n/_{10}$-Arsenigsäure titriert.

Die Titration ist beendet, wenn der einfallende Tropfen 0,1%-iger Jodkaliumstärkelösung nicht mehr gebläut wird. Befunde laut Analyse: 0,21% Cl; Soll 0,21% Cl.

Wie man sieht, ist es auf die mannigfachste Weise möglich, die jodometrische Bestimmung des Chlorwassers zu ersetzen, entweder durch Bestimmen mit $^n/_{10}$-Arsenigsäure und Rücktitration des As_2O_3-Überschusses mit $^n/_{10}$-Kaliumbromat, oder aber auch durch die Direkttitration mit $^n/_{10}$-Arsenigsäure.

Am bequemsten und schnellsten kommt man wohl zum Ziele nach der zuletzt angeführten Methode; man pipettiert das Chlorwasser in eine Anreibung von Magnesia usta bezw. Magnesiumcarbonat und titriert direkt mit $^n/_{10}$-Arsenigsäure. (0,1%-ige Jodkaliumstärkelösung als Indikator). Die Befunde sind exakt.

Acidum carbolicum liquefactum. Prinzip: Aus Kaliumbromat + Kaliumbromid wird auf Zusatz von Schwefelsäure Brom in Freiheit gesetzt:

$$KBrO_3 + 5\,KBr + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + 3\,Br_2.$$

Das freigemachte Brom wirkt auf Phenol ein unter Bildung von Tribromphenol: $C_6H_5(OH) + 6\,Br = C_6H_2Br_3(OH) + 3\,HBr$. Das nicht verbrauchte Brom läßt man auf einen Überschuß an $^n/_{10}$-Arsenigsäure einwirken:

$$As_2O_3 + 4\,Br + 2\,H_2O = As_2O_5 + 4\,HBr.$$

$$0{,}00799\ g\ Br = 1\ ccm\ ^n/_{10}\text{-}As_2O_3.$$

Hierbei wird eine aequivalente Menge Arsenigsäure oxydiert.

Der Überschuß an $^n/_{10}$-Arsenigsäure wird in stark salzsaurer Lösung wie oben mit $^n/_{10}$-Kaliumbromat zurückgemessen.

Berechnung:

1 Phenol = 6 Br

$^1/_6$ Phenol = 1 Br = 1000 ccm $^n/_1$-$KBrO_3$.

0,001567 g Phenol = 1 ccm $^n/_{10}$-$KBrO_3$.

Von ca. 0,2%-igem Carbolwasser wurden 10 ccm ad 100 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Verdünnung wurden in einer 250 ccm-Glasstopfenflasche mit 20 ccm $^n/_{10}$-Kaliumbromat, 0,2 g Kaliumbromid und 10 ccm 16%-iger Schwefelsäure (D. A. B. V.) versetzt und 15 Minuten im Dunkeln stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurden 20 ccm $^n/_{10}$-Arsenigsäure zugefügt; die gut verschlossene Flasche wurde tüchtig durchgeschüttelt und weitere 5 Minuten stehen gelassen. Alsdann wurden Stopfen und Flaschenhals gut abgespült, 20 ccm 25%-ige Salzsäure zugefügt und der Überschuß an $^n/_{10}$-Arsenigsäure mit $^n/_{10}$-Kaliumbromat zurückgemessen. (2—3 Tropfen 0,1%-ige Methylorangelösung als Ind.).

Befund: 12.6 ccm $^n/_{10}$-$KBrO_3$ = 0.197 % Phenol.

Sollverbrauch laut jodometrischer Kontrollanalyse = 12,45 ccm = 0,195% Phenol.

Bei der jodometrischen Bestimmung schadet ein größerer Überschuß an $^n/_{10}$-Kaliumbromat nicht, da beim raschen Zufügen des Jodkaliums (für 20 ccm $^n/_{10}$-$KBrO_3$ = 0,3 gr Jodkalium) keine Verluste an Brom eintreten.

Will man jedoch das freie Brom mit Arsenigsäure umsetzen, so treten während des Hineinpipettierens der 20 ccm $^n/_{10}$-Arsenlösung merkliche Verluste ein, da Brom in die Atmosphäre ent-

weicht. Dadurch wird ein zu großer Verbrauch an $^n/_{10}$-Kaliumbromat vorgetäuscht.

Dieser Fehler läßt sich beseitigen, wenn man die angewandte Menge $^n/_{10}$-Kaliumbromat auf 15 ccm pro ca. 0,002 g Phenol herabsetzt. Es ist dann so wenig Brom überschüssig, daß keine merkbaren Verluste eintreten.

Befund: 12,45 ccm $^n/_{10}$-$KBrO_3$ = 0,2 % Phenol.

Sollverbrauch laut jodometrischer Kontrollanalyse = 12,45 ccm = 0,2% Phenol.

Wo Phenollösungen unbekannten Gehaltes vorliegen und etwa doch ein hoher Bromüberschuß zur Rücktitration verblieben ist, kann man dessen Tension nötigenfalls durch rasche Zugabe von 5.0 g Kaliumbromid und Umschütteln soweit herabdrücken, daß die Flaschenluft sich so gut wie vollständig entfärbt, also nahezu ganz bromfrei wird.

Quecksilberchlorid: Merkurisalzlösungen bezw. Merkurioxyd werden durch alkalische Arsenitlösung bei Siedehitze zu elementarem Quecksilber reduziert. Hiervon hat jüngst v. Bruchhausen [1]) in der von mir beabsichtigten Weise zur Bestimmung von Sublimat bereits Gebrauch gemacht, indem er im Filtrat den As_2O_3-Überschuß bromometrisch zurückmißt. Erwähnt daraus sei nur, daß mit Natriumbikarbonat alkalisiert werden muß, da in heißer, ätzalkalischer Lösung Arsenit merkliche Oxydation durch den Luftsauerstoff erfährt und daher zu hohe Hg-Befunde vorgetäuscht werden.

Im Anschluß hieran wurde versucht, die außerordentlich einfache acidimetrische Sublimattitration von E. Rupp und P. Maiß [2]) auf Merkurisalze der Sauerstoffsäuren anzuwenden.

Diese beruht darauf, daß Quecksilberchlorid sich mit Cyanwasserstoff quantitativ umsetzt:

$$HgCl_2 + 2\ HCy = HgCy_2 + 2\ HCl.$$

Die gebildete Salzsäure läßt sich glatt mit $^n/_{10}$-Lauge titrieren. (2—3 Tropfen 0,1%-ige Methylrotlösung als Indikator).

Die Cyanwasserstofflösung stellt man her, indem man etwas Kalium- oder Natriumcyanid in ca. 20 ccm Wasser löst und nach

[1]) Apothekerzeitung 1925 Nr. 84.
[2]) Apothekerzeitung 1925 Nr. 38.

Zugabe eines Tropfens 0,1%-iger Methylrotlösung exakt mit $^n/_{10}$-Säure neutralisiert.

Merkurinitrat: 5.0 g rotes Quecksilberoxyd wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst und im Meßkolben ad 500 ccm aufgefüllt. Zu 20 ccm dieser Lösung = 0,2 g HgO gab man 2.0 g Natriumchlorid, wodurch das Nitrat in das schwach dissoziierte Chlorid bezw. das neutral reagierende Merkurinatriumchlorid umgewandelt wird, sodaß nunmehr die Salpetersäure exakt mit $^n/_{10}$-Lauge wegneutralisiert werden konnte.

Des weiteren bereitete man sich eine Lösung von 0,2 g Natriumcyanid in ca. 20 ccm Wasser und neutralisierte sie exakt mit $^n/_{10}$-Salzsäure.

Beide Lösungen wurden gemischt und alsbald die frei gewordene Salzsäure mit $^n/_{10}$-Natronlauge gemessen.

1 ccm $^n/_{10}$-NaOH = 0,01623 g $Hg(NO_3)_2$.

$Hg(NO_3)_2$-Lsg. angewandt	Verbrauch $^n/_{10}$-NaOH	$Hg(NO_3)_2$ gefunden.	
20 ccm	18.42 ccm	99,72%	Sollverbrauch laut rhodantitrimetrischer Kontrollanalyse = = 18,43 ccm = 99,79% $Hg(NO_3)_2$.
30 „	27.63 „	99,74%	

Merkurisulfat: 1.0 g rotes Quecksilberoxyd löste man in ca. 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure im Kölbchen unter Erwärmen auf, spülte die klare Lösung in einen 100 ccm-Meßkolben über und füllte nach dem Erkalten mit Wasser zur Marke auf.

20 ccm dieser Lösung versetzte man wie oben mit 2.0 g Natriumchlorid und neutralisierte die Hauptmenge der Schwefelsäure zunächst mit ca. $^n/_1$-Lauge; gegen Ende wurde exakt mit $^n/_{10}$-Natronlauge titriert. (2 Tropfen Methylrot als Indikator).

Hierzu brachte man die genau mit $^n/_{10}$-Salzsäure neutralisierte Lösung von 0,2 g Natriumcyanid in ca. 20 ccm Wasser (1 Tropfen Methylrot als Indikator) und konnte alsbald wie oben die freigewordene Salzsäure mit $^n/_{10}$-Natronlauge titrieren.

1 ccm $^n/_{10}$-NaOH = 0,01483 g $HgSO_4$.

$HgSO_4$-Lsg. angewandt	Verbrauch $^n/_{10}$-NaOH.	$HgSO_4$ gefunden.	
20 ccm	18,27 ccm	98,9%	Sollverbrauch laut rhodantitrimetrischer Kontrollanalyse = 18,25 ccm = 98,8% $HgSO_4$.
20 „	18,26 „	98,8%	

In Zusammenfassung ergibt sich also, daß die Merkurisalze starker Säuren gleich dem Sublimat acidimetrisch titrierbar sind, indem man deren Lösung mit reichlich Kochsalz versetzt, dann mit $^n/_{10}$-Lauge + Methylrot neutralisiert, hierauf eine (ex tempore) bereitete Cyanwasserstofflösung hinzugibt und die entbundene Salzsäure mit $^n/_{10}$-Lauge (+ Methylrot) titriert.

Bei den Salzen schwacher Säuren z. B. Merkuriacetat ergibt sich die Schwierigkeit, daß ihre Lösungen nach Kochsalzzusatz mit Phenolphtaleïn neutralisiert werden müssen, während die eigentliche Titration in blausäurehaltiger Lösung Methylrot erfordert.

Wie sich zeigte, kann man jedoch die kochsalzhaltige und mit Lauge + Phenolphtaleïn auf schwache Anrötung neutralisierte Merkurisalzlösung mit $^n/_2$- oder $^n/_4$-Cyankaliumlösung auf Rot titrieren, d. h. nach der von Rupp [1]) mitgeteilten Sublimattitration verfahren.

Quecksilberoxycyanid: Nach E. Rupp und K. Müller [2]) setzt sich Quecksilbercyanid mit Natriumthiosulfat um zu Natriumthiosulfatomerkuroat und Alkalicyanid. Letzteres läßt sich mit $^n/_{10}$-Säure + Methylorange glatt wegtitrieren.

In analoger Weise reagiert Quecksilberoxyd unter Bildung von Natriumhydroxyd.

Quecksilberoxycyanid reagiert also nach:

$$HgCy_2HgO + 4\,Na_2S_2O_3 + H_2O = 2\left[Hg<\begin{matrix}S_2O_3\\S_2O_3\end{matrix}\right]Na_2 + 2\,NaCy + 2\,NaOH.$$

1 Oxycyanid = 2 NaCy + 2 NaOH
1 „ = 4 HCl

0,01173 g Oxycyanid = 1 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure. Es läßt sich also in folgender Weise acidimetrisch titrieren:

20—30 ccm einer einprozentigen Lösung von Quecksilberoxycyanid werden mit 1,5—2.0 g reinem, zerriebenen Natriumthiosulfat versetzt. Nachdem sich das Salz gelöst hat, verdünnt man ad 50 ccm mit Wasser, gibt 2 Tropfen 0,1%-ige Methylorangelösung hinzu und titriert mit $^n/_{10}$-Salzsäure.

1 ccm $^n/_{10}$-HCl = 0,01173 g $HgCy_2 \cdot HgO$.

---

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chem. 144, 313.
[2]) Apothekerzeitung: 1925 Nr. 43.

$HgCy_2 \cdot HgO$ angewandt	Verbrauch an $^n/_{10}$-HCl	$HgCy_2 \cdot HgO$ gefunden	
0.15 g	12.5 ccm	97,73%	Sollgehalt laut acidimetrischer Kontrollanalyse[1]) = 97,75% $HgCy_2 \cdot HgO$.
0.15 „	12.45 „		
0.3 „	24.95 „	97,55%	

Reines Quecksilberoxycyanid verhält sich chemisch wie ein äquimolares Gemisch aus Quecksilberoxyd und Quecksilbercyanid. Man kann daher dessen Einzelkomponenten leicht nach dafür tauglichen Methoden bestimmen. Eine Titration des Präparates in Kochsalzlösung ergibt also den HgO-Gehalt, eine Titration in Thiosulfatlösung den HgO- + $HgCy_2$-Gehalt, womit durch Differenzrechnung die Cyanidkomponente ebenfalls gegeben ist.

Man kann jedoch mit nur einmaliger Substanzeinwage beide Komponenten auch nach einander bestimmen, indem man die Quecksilberoxycyanidlösung nach Kochsalz- und Indikatorzusatz mit $^n/_{10}$-Säure auf zwiebelrot titriert, dann Natriumthiosulfat hinzufügt und die wieder gelbalkalisch gewordene Lösung auf erneuten Sauerumschlag weitertitriert.

Der Reaktionsmechanismus dieser einfacheren Ausführungsweise ist folgender: Titration I erfaßt die Quecksilberoxyd-Komponente,

$$HgCy_2 \cdot HgO + 2\,HCl = HgCy_2 + HgCl_2 + H_2O.$$

Versetzt man nun mit Natriumthiosulfat, so werden Chlorid und Cyanid augenblicklich zu Thiosulfatomerkuroat:

$$HgCy_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = Hg(S_2O_3)_2Na_2 + 2\,NaCy,$$
$$HgCl_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = Hg(S_2O_3)_2Na_2 + 2\,NaCl.$$

Was erneut alkalisch reagiert, ist nur das Natriumcyanid, die Umsetzungsprodukte des Sublimats sind neutral, d. h. Titration II erfaßt die Quecksilbercyanid-Komponente.

Ausführung: 0,3 g Quecksilberoxycyanid werden in einem Titrierbecher mit 0,5 g Chlornatrium in 40 bis 50 ccm lauwarmem Wasser gelöst, nach Erkaltung mit 2 bis 3 Tropfen Methylorange versetzt und mit $^n/_{10}$-Salzsäure bis zum ersten Umschlag von Gelb in Orange titriert. Hierauf fügt man 1,5 bis 2 g reines Natriumthiosulfat hinzu und titriert mit $^n/_{10}$-Salzsäure bis die Farbe des Indikators nach Rosa umschlägt.

[1]) Beckurts, Maßanalyse (1913) pag. (228)

Reine, der Formel $HgCy_2.HgO$ entsprechende Präparate erfordern gleichviel Säure für jede der beiden Titrationen; das sind für 0,3 g je 12,8 ccm.

1 ccm $^n/_{10}$-Säure = 0,0108 g HgO, bzw. 0,0126 g $HgCy_2$.

12,8 ccm $^n/_{10}$-HCl = 0,1384 g HgO
in 0,3 g Präparat = 46,15 v. H.

12,8 ccm $^n/_{10}$-HCl = 0,1616 g $HgCy_2$
in 0,3 g Präparat = 53,85 v. H.

Berechnet für $HgCy_2 \cdot HgO$ = 46,15 v. H. HgO,
53,85 v. H. $HgCy_2$.

Bei den gebräuchlichen Handelspräparaten, die aus einem Gemisch von Oxycyanid mit Cyanid bestehen, ist der Titrationswert I meistens erheblich geringer, der Titrationswert II entsprechend größer. Fragliche Präparate, bei denen man die Gewähr hat, daß sie außer Oxycyanid nur Quecksilbercyanid enthalten, bedürfen natürlich nur einer Titration des HgO-Gehaltes (I). Wo aber kochsalzhaltige Gemische vorliegen (Pastillenpräparate u. dgl.), ist zur Qualitätsbewertung auch eine Cyanidbestimmung nötig.

Versuchsbefunde: 0,3 g cyanidhaltiges Präparat erforderten zur Titration I in Kochsalzlösung 5,1 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure = 18,4 v. H. HgO; zu nachfolgender Titration II nach Thiosulfatzusatz 19,6 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure = 82,5 v. H. $HgCy_2$, in Summa 100,9 v. H. Soll = 100. 0,3 g Präparat (Marke H) erforderten bei Titration I 12,55 ccm $^n/_{10}$-HCl = 45,3 v. H. HgO, bei Titration II 12,55 ccm = 52,83 v. H. $HgCy_2$; i. Sa. 98,13 v. H. (Wert einer jodom. Kontrollanalyse 98,1 v. H.). - Besteht gemäß Übereinstimmung beider Säuretiter aus cyanidfreiem Oxycyanid (+ 2 v. H. Feuchtigkeit).

Chloramin (Heyden) als Oxydationsagens in der Maßanalyse.

Chloramin, die Natriumverbindung des p-Toluolsulfochloramids $C_6H_4{<}^{CH_3}_{SO_2}.NClNa + 3\ H_2O$, besitzt die Oxydationsenergie der Alkalihypochlorite, ist aber weit beständiger als jene. Es erschien daher lohnend, die Brauchbarkeit von Chloraminlösung als oxydimetrische Maßflüssigkeit zu prüfen.

Die Einstellungsweise erhellt aus folgender Versuchsreihe, die mit einer 2,5%-igen Lösung zur Prüfung der Titerbeständigkeit angesetzt worden war: In einer 200 ccm-Glasstopfenflasche löst man 0,5 g Jodkalium in 50 ccm Wasser, versetzt mit 20 Tropfen verdünnter Salzsäure und läßt 20 ccm Chloraminlösung zufließen. Die Mischung wird verschlossen eine Minute stehen gelassen und danach das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung gemessen. (Stärkelösung als Indikator).

Berechnung:

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{SO_2}N{<}^{Cl}_{Na} + 2\,HJ = C_6H_4{<}^{CH_3}_{SO_2}\cdot NH_2 + Na\,Cl + J_2.$$

1 Chloramin = 2 J;

0,01408 g Chloramin = 1 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$.

Am 25. Juni 1924 verbrauchten 20 ccm einer 2,5%-igen Chloraminlösung 35,1 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat; am 22. Oktober 1924 ebenfalls 35,1 ccm. Es war also während 15 Wochen nicht der geringste Titerrückgang zu verzeichnen, wobei allerdings zu vermerken ist, daß die Chloraminlösung vor Licht geschützt in gut schließender Glasstopfenflasche aufbewahrt wurde; nur von Zeit zu Zeit wurde die Flasche zur Kontrolle des Titers der Chloraminlösung geöffnet.

Die Chloraminlösung erwies sich auch als recht wärmebeständig.

Nach halbstündigem Erhitzen im Wasserbade verbrauchten 20 ccm der 2,5%-igen Chloraminlösung 34,9 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat. (Soll = 35,1 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat).

In einer Reihe weiterer Versuche wurde geprobt, ob die Umsetzung des Chloramins mit dem Jodkalium auch in neutraler Lösung quantitativ verlaufe, welcher Säuerungsgrad erforderlich sei, bezw. wie lange die Versuche mit verschiedener Säuerung zur quantitativen Jodausscheidung stehen müßten.

Wie aus den Befunden hervorgeht, verläuft die Umsetzung zwischen Chloramin und Jodkalium in neutraler Lösung nicht so schnell wie in saurer. (Nach 1 Minute Verbrauch an $^n/_{10}$-Thiosulfat = 23,9 ccm; Soll = 35,1 ccm).

Der erforderliche Grad der Säuerung ist sehr gering, denn die Titrationsbefunde in essigsaurer, schwach phosphor- bezw. salzsaurer Lösung entsprachen schon nach einer Minute Stehdauer dem Sollwert.

Längere Stehdauer verursacht keinen Mehrverbrauch an $^n/_{10}$-Thiosulfat.

Dem Molekulargewicht 281,678 g entsprechend wurde zu allen weiteren Versuchen durch Auflösen von 15 g des reinen Handelspräparates im Liter eine ca. zehntelnormale Lösung bereitet und diese wie oben mit Thiosulfat oder nach A. Noll [1]) mit $^n/_{10}$-Arsenigsäure wie folgt eingestellt:

20 ccm $^n/_{10}$-Arsenigsäurelösung versetzt man mit einigen ccm Stärkelösung nebst einem Splitterchen Jodkalium und titriert mit $^n/_{10}$-Chloraminlösung auf Bläuung. 1 ccm $^n/_{10}$-As_2O_3 = 1 ccm $^n/_{10}$-Chloramin = 0,01408 g Chloramin.

Es wurde nun weiterhin auch noch die Titerbeständigkeit der Chloraminlösung bei Gegenwart von Bikarbonat und bei Gegenwart von Säure geprüft: 10 ccm $^n/_{10}$-Chloraminlösung + 0,5 g Bikarbonat blieben verschieden lange stehen; diese Lösung wurde dann hineingegeben in 50 ccm Wasser + 0,3 g Jodkalium + 10 ccm verdünnter Salzsäure. Das ausgeschiedene Jod wurde mit $^n/_{10}$-Thiosulfat gemessen.

$^n/_{10}$-Chloramin angewandt	Zusätze	Stehdauer	Verbrauch an $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$.
10 ccm	0.5g. Bikarbonat.	5 Minuten	10 ccm
10 „	„ „	10 „	10 „
10 „	„ „	20 „	10 „
10 „	„ „	2 Stunden	10 „
10 „	„ „	Wasserbad $^1/_2$ Std.	9,9 „

$^n/_{10}$-Chloraminlösung wurde mit Salzsäure verschieden lange stehen gelassen, alsdann ca. 0,8 g Jodkalium zugegeben und das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfat gemessen.

$^n/_{10}$-Chloramin angewandt:	verd. Salzsäure	Stehdauer	Verbrauch $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$.
20 ccm	10 ccm	5 Minuten	20 ccm
20 „	10 „	10 „	20 „
20 „	10 „	30 „	20 „
50 „	10 „	3 Stunden	44,8 „
50 „	10 „	Wasserbad $^1/_2$ Std.	14,5 „

Daraus erhellt, daß Chloramin in bikarbonathaltiger Lösung an Beständigkeit kaum einbüßt.

Dagegen ist wohl zu beachten, daß Säuerung erheblichen Titerrückgang verursacht. Man erkennt die hierbei auftretende Zersetzung an der Ausscheidung von feinkristallinem p-Toluolsulfochlorid bezw. dessen Hydrochlorid.

[1]) Chem. Ztg. 1924. Nr. 139.

Ich begann meine Untersuchungen mit der Bestimmung von Arsenigsäure, deren sehr glatte Bestimmbarkeit inzwischen von Noll (l. c.) mitgeteilt worden ist.

Gehaltsbestimmung von Wasserstoffsuperoxyd-Lösungen.

Prinzip: Bekanntlich läßt sich Wasserstoffsuperoxyd oxydimetrisch mit $^n/_{10}$-Permanganat glatt bestimmen. Dabei wirkt das Permanganat derart, daß es durch Umsetzung mit Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff als Gas abgibt. Es sollte versucht werden, ob Chloramin in derselben Weise mit Wasserstoffsuperoxyd unter Abspaltung von Sauerstoff reagiert:

$$C_6H_4 <^{CH_3}_{SO_2} \cdot N <^{Cl}_{Na} + H_2O_2 =$$

$$C_6H_4 <^{CH_3}_{SO_2} \cdot NH_2 + NaCl + O_2.$$

1 Chloramin = 1 H_2O_2

1 ccm $^n/_{10}$-Chloramin = 0,0017 g H_2O_2.

Daß die Umsetzung zwischen Chloramin und Wasserstoffsuperoxyd in dem erwarteten Sinne stattfindet, kann man daran erkennen, daß beim Zusammentreffen der beiden Lösungen Sauerstoff gasförmig entweicht. Es wurden also 10 ccm offizinelle 3%-ige Wasserstoffsuperoxydlösung im 100 ccm-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. 10 ccm dieser Verdünnung wurden in 50 ccm $^n/_{10}$-Chloraminlösung hineinpipettiert, mit wechselnden Mengen offizineller Natronlauge bezw. verdünnter Ammoniaklösung versetzt und nach 1—5 Minuten der Überschuß an Chloramin mit $^n/_{10}$-Thiosulfat zurückgemessen. (Befunde zu niedrig 1,7—2,6% H_2O_2; Soll 2,92% H_2O_2).

Die Versuche, bei denen man die verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung ohne jeglichen Zusatz auf Chloraminlösung eine Minute einwirken ließ, zeitigten bessere Resultate, doch waren die Werte nicht exakt genug. (2,94—2,98% H_2O_2; Soll 2,92% H_2O_2.)

Schließlich wurde noch versucht, den Überschuß an Chloramin so zurückzumessen, daß man mit dem ad 100 ccm aufgefüllten Reaktionsgemisch vorgelegte $^n/_{10}$-Arsenigsäure titrierte; doch wurde auf diese Weise das Ziel auch nicht erreicht. (3,1—3,2% H_2O_2; Soll 2,96% H_2O_2.)

Gehaltsbestimmung von **Phosphoriger Säure.** Prinzip:

$$C_6H_4 <^{CH_3}_{SO_2} \cdot N <^{Cl}_{Na} + H_3PO_3 + H_2O =$$
$$= H_3PO_4 + NaCl + C_6H_4 <^{CH_3}_{SO_2} \cdot NH_2.$$

1 ccm $^n/_{10}$-Chloramin = 0,0041 g H_3PO_3.

Die Direkttitration von Phosphoriger Säure mit $^n/_{10}$-Chloramin unter Zusatz von Bikarbonat und einem Körnchen Jodkalium und Stärkelösung als Indikator verläuft in der Kälte zu langsam und bleibt daher bei einem Verbrauch von ca. 18,7 ccm $^n/_{10}$-Chloramin = 71,1% H_3PO_3 stehen. Durch Erwärmen des Reaktionsgemisches auf ca. 40° läßt sich die Umsetzungsgeschwindigkeit so steigern, daß man zu Ende titrieren kann. Befunde: 99,0—99,2% H_3PO_3; Soll laut jodometrischer Kontrollanalyse 99,2% H_3PO_3.

Die Indirekttitration mit einem Überschuß an Chloramin läßt sich nicht so ausführen, daß man zur Chloraminlösung die phosphorige Säure hinzugibt, denn beim Zusammentreffen der beiden Lösungen wird Chloramin unter Abscheidung eines weißen, feinkristallinen Niederschlages zersetzt, der beim längeren Stehen zusammenballt und bei der Titration Nachbläuen hervorruft.

Die Zersetzung des Chloramins läßt sich verhindern, wenn man vor Zugabe der phosphorigen Säure 0,5 g Bikarbonat zur Chloraminlösung zusetzt. Die Befunde waren jedoch nicht exakt. (106,8% H_3PO_3; Soll 99,2%.)

Eine weitere Modifikation war die, die Phosphorigsäurelösung vor der Zugabe zur Chloraminlösung mit Bikarbonat zu neutralisieren. Die auf diese Weise erhaltenen Werte lagen zu niedrig. (64—90% H_3PO_3; Soll 99,2%).

Hieraus war ersichtlich, daß die Oxydation der phosphorigen Säure in der Kälte keine vollständige war. Der in derselben Weise wie oben angesetzte Versuch wurde also mit ca. 50 ccm Wasser verdünnt und auf etwa 80° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Überschuß an Chloramin mit $^n/_{10}$-Thiosulfat zurückgemessen. Befund 76—98,9% H_3PO_3; Soll 99,2%.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß sich Chloramin zu dieser Bestimmung wenig bewährte und praktisch bedeutungslos ist. Hieran vermochte auch der Versuch, den Chloraminüberschuß mit

$^n/_{10}$-Arsenigsäure zurückzumessen, nichts zu ändern. Brauchbare Werte lieferte nur die direkte Titration der Phosphitlösung mit Chloramin, wenn die Oxydationsgeschwindigkeit durch höhere Temperatur gesteigert wurde, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß die Empfindlichkeit des Jodstärkeindikators hierunter leidet.

Die Versuche zur Bestimmung von Calciumhypophosphit mit $^n/_{10}$-Chloramin führten nicht zum angestrebten Ziele. Eine Direkttitration war wegen der Trägheit der Reaktion nicht möglich. Mit einem Überschuß von Chloramin in saurer Lösung zu arbeiten, verbot sich aus den bei der Phosphorigen Säure angeführten Gründen von vornherein; in bikarbonatalkalischer Lösung kam die Umsetzung auch bei 15-stündiger Einwirkung viel zu früh zum Stillstand. (36,3% $Ca(H_2PO_2)_2$; Soll laut jodometrischer Kontrollanalyse 94,7%).

Gehaltsbestimmung von **Schwefelwasserstoff:** Zur Untersuchung gelangte gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, das mit Wasser im Verhältnis 1 = 3 verdünnt, und dessen H_2S-Gehalt jeweils jodometrisch kontrolliert wurde.

Bei der jodometrischen Bestimmung wird der Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel oxydiert:

$$H_2S + J_2 = 2\,HJ + S.$$

Es war nun festzustellen, wie die Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch Chloramin vor sich ginge.

Verläuft sie analog der Umsetzung bei Oxydation mit Jod, so würde die Formel folgende sein:

$$C_6H_4 <^{CH_3}_{SO_2} \cdot N <^{Cl}_{Na} + H_2S = C_6H_4 <^{CH_3}_{SO_2} \cdot NH_2 + S + NaCl.$$

$$1 \text{ Chloramin} = 1\ H_2S$$

$$1 \text{ ccm } ^n/_{10}\text{-Chloramin} = 0{,}0017 \text{ g } H_2S.$$

Es wäre aber auch möglich, daß durch Chloramin der primär abgeschiedene Schwefel zu Schwefeltrioxyd oxydiert würde, wie dies beim Arbeiten mit Bromat-Bromid in salzsaurer Lösung nach Treadwell und C. Mayr [1]) der Fall ist:

$$H_2S + 4\,H_2O + 4\,Br_2 = H_2SO_4 + 8\,HBr.$$

Die Umsetzungsgleichung für Chloramin und Schwefelwasserstoff wäre in diesem Falle folgende:

$$4\,C_6H_4 <^{CH_3}_{SO_2} \cdot N <^{Cl}_{Na} + H_2S + 4\,H_2O =$$

$$= H_2SO_4 + 4\,NaCl + 4\,C_6H_4 <^{CH_3}_{SO_2} \cdot NH_2.$$

[1]) Zeitschrift. f. anorg. Chem. 92, 131 (1915).

4 Chloramin = 1 H_2S;

1 ccm $^n/_{10}$-Chloramin = 0,00426 g H_2S.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde wie folgt vorgegangen:

Direkttitration: In einer 250 ccm-Glasstopfenflasche pipettierte man in 100 ccm Wasser 15 ccm des zu bestimmenden Schwefelwasserstoffwassers hinein unter der Vorsicht, daß sich die Pipettenspitze dicht über der Wasseroberfläche befand. Als Indikator wurde ein Körnchen Jodkalium und einige ccm Stärkelösung zugegeben und mit $^n/_{10}$-Chloraminlösung auf Blaufärbung titriert.

1 ccm $^n/_{10}$-Chloramin = 0,0017 g H_2S.

Wie obige Versuchsreihe lehrt, geht die Oxydation des Schwefelwasserstoffs bei Direkttitration mit $^n/_{10}$-Chloraminlösung in der Hauptsache bis zu elementarem Schwefel, was man an der kolloidalen Trübung des Reaktionsgemisches erkennen kann.

Die Überwerte bei der Direkttitration (0,076% H_2S; Soll laut jodometrischer Kontrollanalyse 0,063%) sind dadurch zu erklären, daß der Oxydationsvorgang aber nicht restlos bei Schwefel und Wasser stehen bleibt, sondern daß das Chloramin beginnt, den elementar abgeschiedenen Schwefel zur höheren Oxydationsstufe zu oxydieren.

Der Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der zu titrierenden Schwefelwasserstoffwasserverdünnung verlangsamt diesen Oxydationsvorgang wohl etwas, der Verbrauch an $^n/_{10}$-Chloramin ist aber auch in diesem Falle zu hoch. (0,066% H_2S; Soll 0,063%).

Es war daher anzunehmen, daß durch einen Überschuß an Chloramin unter geeigneten Bedingungen die Oxydation des Schwefels quantitativ bis zu SO_3 geht.

Versuche mit Chloramin-Überschuß: Zu 50 ccm $^n/_{10}$-Chloraminlösung, die mit 5 ccm offizineller Natronlauge versetzt waren, wurden 15 ccm des zu bestimmenden Schwefelwasserstoffwassers pipettiert. Die auftretende Schwefeltrübung ließ sich durch ca. 10 Minuten langes Erwärmen im Wasserbade beseitigen.

Nach dem Erkalten löste man ca. 0,8 g Jodkalium im Reaktionsgemisch auf, säuerte mit 10 ccm verdünnter Salzsäure an und titrierte nach einer Minute das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$ Thiosulfat.

1 ccm $^n/_{10}$-Chloramin = 0,000426 g H_2S. Befund: 0,079% H_2S; Soll 0,079%).

Man kann das Erhitzen im Wasserbade umgehen und eine momentane Oxydation des Schwefels zu Schwefeltrioxyd auch in der Kälte erreichen, wenn man zu der Chloraminlösung zuerst das Schwefelwasserstoffwasser fließen läßt und dann die Natronlauge zugibt.

H_2S-Wasser angewandt:	Zusätze	Stehdauer	Verbrauch an $^n/_{10}$-Chloramin	%-Gehalt H_2S.	Sollverbrauch laut Kontrollanalyse nach Treadwell u. Mayr (l. c.)
15 ccm	5 ccm NaOH	5 Min.	27.5 ccm	0.078	Soll = 0.079% H_2S.
15 „	5 „ „	5 „	27.0 „	0.077	„ = 0.078 „ „ „
15 „	5 „ „	5 „	25.75 „	0.073	„ = 0.074 „ „ „
10 „	5 „ „	5 „	18.2 „	0.078	„ = 0.078 „ „ „
20 „	5 „ „	5 „	35.7 „	0.076	„ = 0.078 „ „ „
15 „	1.0 g Bik.	10 „	27.3 „	0.078	„ = 0.079 „ „ „
15 „	1.0 „ „	30 „	30.1 „	0.086	„ = 0.078 „ „ „

Vorschrift: In einer 250 ccm-Glasstopfenflasche pipettiert man zu 50 ccm $^n/_{10}$-Chloraminlösung 10 ccm des zu untersuchenden Schwefelwasserstoffwassers unter der Vorsicht, daß die Pipettenspitze sich dicht über der Flüssigkeit befindet. Nachdem man gelinde umgeschwenkt hat, macht man mit 5 ccm offizineller Natronlauge alkalisch, versetzt nach ca. 5 Minuten mit ca. 0,8 g Jodkalium, säuert mit verdünnter Salzsäure an und titriert nach einer Minute das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfat. (Stärkelösung als Indikator).

1 ccm $^n/_{10}$-Chloramin = 0,000426 g H_2S.

Unter folgenden Versuchsbedingungen läßt sich der Chloramin-Überschuß auch mit Arsenigsäure zurückmessen:

In einer 250 ccm-Glasstopfenflasche gibt man zu 50 ccm $^n/_{10}$-Chloraminlösung 15 ccm des zu bestimmenden Schwefelwasserstoffwassers und nach gelindem Umschwenken 5 ccm offizinelle Natronlauge hinzu. Nach einigen Minuten werden zur Umsetzung des überschüssigen Chloramins 50 ccm $^n/_{10}$-Arsenigsäure zugegeben. Nunmehr wird die Natronlauge mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und die Lösung alsbald wieder bikarbonatalkalisch gemacht. Nachdem man ein Körnchen Jodkalium und 5 ccm Stärkelösung als Indikator zugesetzt hat, wird der Überschuß an Arsenigsäure mit $^n/_{10}$-Chloraminlösung zurückgemessen.

1 ccm $^n/_{10}$-Chloramin = 0,000426 g H_2S.

Befunde: Zur Umsetzung des überschüssigen Chloramins waren verbraucht: 25,9 ccm $^n/_{10}$-As_2O_3.
25,92 „ „ „

Demnach waren verbraucht $^n/_{10}$-Chloramin = 24,1 ccm bezw. 24,08 ccm = 0,07 % H_2S.

Sollverbrauch: 24,08 ccm = 0,07 % H_2S.

Bei der Gehaltsbestimmung von **Natrium sulfid** mit $^n/_{10}$-Chloramin ist es zweckmäßig, aus dem Sulfid zunächst den Schwefelwasserstoff durch Zusatz verdünnter Essigsäure in Freiheit zu setzen. Im übrigen sind die Erscheinungen genau dieselben wie beim Schwefelwasserstoff.

Vorschrift: In einer 250 ccm-Glasstopfenflasche gibt man zu ca. 60 ccm Wasser 10 ccm einer einprozentigen Natriumstoffwassers und nach gelindem Umschwenken 5 ccm offizineller sulfidlösung und fügt 5 cm verdünnte Essigsäure hinzu. Nun pipettiert man 50 ccm $^n/_{10}$-Chloraminlösung hinein und behandelt den Versuch weiter wie unter Schwefelwasserstoff angegeben. 1 ccm $^n/_{10}$-Chloramin = 0,0021 g $Na_2S \cdot 5H_2O$. Befund: 52,9% $Na_2S \cdot 5H_2O$; Soll laut bromometr. Kontrollanalyse 52,9%.

Nach gleichzeitigen Untersuchungen von W. Brachmann im hiesigen Institut sind auch Antimontrioxydverbindungen und Stannosalze gut mit Chloramin titrierbar.

Es zeigt sich also, daß Substanzen, die direkt mit $^n/_{10}$-Jod titriert werden können, sich auch mit Chloramin ohne Schwierigkeit bestimmen lassen. Es ist also ein billiger Ersatz für $^n/_{10}$-Jodlösung, aber von wesentlich beschränkterer Anwendbarkeit.

Stoffe, die wie Phosphorigsäure und Unterphosphorigsäure durch $^n/_{10}$-Jod wohl sehr langsam aber immerhin noch quantitativ oxydiert werden und damit bestimmbar sind, reagieren mit Chloramin nicht nur träge, sondern auch unbrauchbar uneinheitlich.

Namentlich in saurer Lösung erleidet Chloramin einen raschen Titerrückgang.

Am Schluß meiner Dissertation gestattete ich mir, Herrn Professor Dr. E. Rupp für die Anregung zu dieser Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 21. Oktober 1900 wurde ich als Sohn des Lehrers Leo Lemke in Wilkowen Kr. Angerburg geboren. Bis zu meinem 17. Lebensjahre besuchte ich das Gymnasium in Rastenburg, Ostpr. und wurde im Mai 1918 zum Heeresdienst einberufen. Im Oktober 1918 bestand ich in Rastenburg die Notreifeprüfung und begann im März 1919 meine Lehrzeit für den Apothekerberuf. Nach bestandenem Vorexamen und Ablauf der vorgeschriebenen Konditionszeit bezog ich im Sommer-Semester 1922 die Universität Marburg. Vom Winter-Semester 1922/23 bis Winter-Semester 1923/24 studierte ich in Königsberg und bestand im April 1924 das Pharmazeutische Staatsexamen. Im Sommer-Semester 1924 kam ich dann nach Breslau, um bei Herrn Professor Dr. Rupp zu promovieren und bin bis heute am Pharmazeutischen Institut tätig.